

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 7 日現在

機関番号：17104

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656584

研究課題名(和文)新規ハロゲン化物結晶シンチレータの開発

研究課題名(英文)Development of Hallaide crystal scintillators

研究代表者

柳田 健之(Yanagida, Takayuki)

九州工業大学・若手研究者フロンティア研究アカデミー・准教授

研究者番号：20517669

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：高発光量を有するEu添加CsBa2I5、高エネルギー分解能を有するEu添加SrI2、低残光性を示すTl, Bi添加CsIの開発が主だった成果である。またこれに加え、Cs2ZnCl4からは、数ナノ秒の高速なシンチレーションを検出した。結果として、各10件程度の論文、学会発表を行った。

研究成果の概要(英文)：Eu-doped CsBa2I5 with high light yield, Eu-doped SrI2 with high energy resolution, Tl and Bi co-doped CsI with low afterglow were developed by the present project. In addition, a fast luminescence was observed in Cs2ZnCl4. As a result, I published around ten ISI papers and gave around ten conference presentations throughout the present project.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：原子力学

キーワード：放射線・X線・粒子線 先進機能デバイス セラミックス

### 1. 研究開始当初の背景

核医学、資源探査、素粒子物理、セキュリティ、物流計測など広汎な応用範囲を持つ放射線検出器は、一般に結晶シンチレータと、蛍光を受ける光電変換素子（光電子増倍管:PMT、Si 半導体検出器:Si-PD）とから構成されており、最終製品の性能に大きく影響を与える部位となっている。近年では、医療用、セキュリティ用に X・線用シンチレータの開発競争が盛んであり、特に電荷重心法を用いて画像を得る形式の検出器においては高発光量のシンチレータが求められている。そのような中、仏国のサンゴバン社は発光量約 70000 ph/MeV の Ce:LaBr<sub>3</sub> シンチレータを開発し (de Hass et al., IEEE TNS 55, 1086, 2008)、米国の RMD 社等は発光量が 100000 ph/MeV の Eu:SrI<sub>2</sub> (Cherepy et al., IEEE TNS 56, 873, 2009) シンチレータを開発した。ハロゲン化合物は酸化物などに比べてバンドギャップが小さいため、原理的には高発光量を達成しやすい (P. Dorenbos, NIM-A 486, 208, 2002)。しかしながら一見して明らかのように、これらは未だ単純な化学組成を有する物質しか研究されておらず、複合化合物に関しては全く未開拓であるために、研究開発を行う余地が大きい。

### 2. 研究の目的

これまで研究されたハロゲン化合物シンチレータは単純な化学組成を持つ物質のみである。そのため、これまで未着手であった、複合ハロゲン化合物シンチレータの開発に臨む。候補となる化学組成としては、Cs<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>I<sub>9</sub>、Cs<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>I<sub>9</sub>、Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>I<sub>9</sub>、CaHf(Cl,Br,I)<sub>6</sub>、CsBa<sub>2</sub>I<sub>5</sub> 等に希土類元素もしくは遷移金属元素を発光中心として 0.1-5% 程度添加したものを考えている。特に Cs や Ca をホスト格子に用いた場合は、潮解性が少なくなることが知られているため、重点的に探索を行う。最終的な目標としては、る仏国サンゴバン社が開発した Ce:LaBr<sub>3</sub> や米国 RMD 社が開発した Eu:SrI<sub>2</sub> を超える 100000 ph/MeV 以上の発光量を有し、662 keV の <sup>137</sup>Cs 光電吸収ピークにおいて 3% 以内のエネルギー分解能を持つハロゲン化合物シンチレータを開発する。

### 3. 研究の方法

本研究の大まかな流れとしては、平成 23 年度から 24 年度上期にかけて大まかな候補シンチレータ探索、24 年度上期から 25 年度にかけては候補シンチレータの特性向上を行っていきたいと考えている。23 年度においては CsBa<sub>2</sub>I<sub>5</sub> 系および

Cs<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 系の研究を行う。これらの Ba サイトや Y サイトを Cs<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>I<sub>9</sub>、Cs<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>I<sub>9</sub> 等のように置換した材料を含め、希土類元素もしくは遷移金属元素を発光中心として 0.5mol% 添加したものを作製して特性を評価し、その結果に基づいて化学組成の改良を行っていく。24 年度には CaHf(Cl,Br,I)<sub>6</sub> 等 Hf 系シンチレータの開発を同様に行う。その後 24 年度後半から 25 年度にかけては、結晶育成条件や添加物濃度の最適化を行い、シンチレーション特性の改良を行っていく。

材料設計においては、潮解性の少ない Cs、Ca 等をホスト材料の中心に据え、上述の物質系と、これらの陽イオン・陰イオンを一部置換していくことで研究を進めた。後段の光物性や放射線応答特性の特徴をつかむことで、どの組成が良いかを大まかに把握することが可能なため、実際の実験結果をベースにして材料設計を行った。合成は、東北大在籍時にはマイクロ引下げ法で、九工大移籍後はブリッジマン法で行った。いくつかのハロゲン化合物に関しては高純度溶融原料が必要となるので、雰囲気精密制御型合成炉を用いて、溶融原料を準備した。得られたサンプルに対しては X 線回折法を用いた結晶性評価や、SEM、EPMA、XRF 等を用い、組成分析を行った。XRD により相の同定、XRC により格子歪みや積層欠陥等の有無、Laue 法により結晶方位、偏光顕微鏡によりドメイン観察を行うことが可能であり、良質な単結晶が作製できたことが確認できた試料に関しては、EDS、EPMA により結晶中の化学組成分析を行った。

得られた結晶シンチレータに対しては、光物性（透過率、反射率、屈折率、紫外線励起の発光スペクトル・蛍光寿命）および X 線励起での発光スペクトルの評価を順次行い、得られた結果を物質設計にフィードバックするというサイクルにより、スクリーニングを進めた。光学特性評価装置としては、透過率、反射率、フォトルミネッセンスなどは研究室で保有しており、必要に応じてシンクロトロン放射光施設にて実験を行った。フォトルミネッセンススペクトルでは発光中心を選択的に励起可能であるため、透過率(吸収特性)の情報と組み合わせることで、合成したサンプルの大まかなエネルギー準位を推定することが可能になる。X 線励起での発光スペクトルにおいては紫外線

励起時と異なり、ホスト格子そのものを励起することとなるため、応用時と同様の状態でのエネルギー輸送経路の評価が可能である。紫外線励起の発光スペクトルによって得られたエネルギー準位と、実際に放射線を照射した際の発光準位を比較することで、エネルギー輸送効率の良いシンチレータ材料設計の指針とした。

光学特性評価の後は、発光波長との整合性を見比べて受光素子(PMT、APD)を選定し、ガンマ線源でもってガンマ線応答の評価を行った。PMT を用いた場合は単一光電子スペクトルとの比較、APD を用いた場合は  $^{55}\text{Fe}$  の 5.9 keV X 線 (1640 e-h 対) との比較を行い、サンプルの絶対発光量を評価した。これに加えて柳田が独自に開発したパルス X 線ストリークカメラシステム (Yanagida et al., APEX 3, 056202, 2010) を用いて蛍光減衰時定数の詳細な評価を行った。当該装置は、X 線励起時の発光を、波長・時間分解して測定することが可能である。時間分解能は 80 ps であり、波長分解能も 0.1 nm であるため、光物性の情報と合わせることで、エネルギー輸送効率のみならずエネルギー輸送にかかる時間までを系統的に調べることが可能である。化学分析、光物性分析に加えて、このような応用に即した放射線応答特性評価を行うことで結晶シンチレータ開発を進めた。

#### 4. 研究成果

平成 23 年度は、CsBa<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 系および Cs<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 系の研究を行った。これらの Ba や Y サイトに希土類、遷移金属といった発光中心元素を添加することでシンチレータの形成を目指した。また参照用として、古典的なハロゲン化物シンチレータである Tl:CsI に関しても合成し、基礎特性評価および特性改良を試みた。CsBa<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 系に関しては、特に Eu を添加したシンチレータでは Eu<sup>2+</sup> の 5d-4f 遷移が発現し、発光波長は一般的な光電子増倍管と相性の良い 420-440 nm 程度であった。<sup>137</sup>Cs の 662 keV ガンマ線を照射したところ、発光量は約 105000 ph/MeV であり、研究目標である 100000 ph/MeV を超えていたが、エネルギー分解能は 20% 程度と改善の余地が残った。一方 Cs<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 系に関しては純度の良い希土類原料が市販されておらず、着色や水分の混入といった問題が見られ、発光量は約 25000 ph/MeV にとどまった。また Tl:CsI に Bi 共添加を試行したところ、エネルギー分解能に劇的な向上が見られ、662 keV におい

て 4.3% を達成した。

平成 24 年度は主に、Eu 添加 Sr<sub>12</sub> 系の検討を行った。Eu:Sr<sub>12</sub> は現在、世界的に研究開発競争が繰り広げられており、特に高発光量、高エネルギー分解能が期待できる。今回、ブリッジマン法を用いて幾つかのサンプルを開発した。シンチレーションにおける発光波長は 420 nm 前後で、蛍光減衰時定数も 1-2 マイクロ秒程度と良好な特性が得られた。発光量は最大で約 60000 ph/MeV、エネルギー分解能も 4-5% 程度と、シンチレータとしては十分な特性であるが、目標には到達しなかった。この理由としては、現状、Eu の添加濃度を最適化出来ていないためと考えられており、この部分を改良することでさらなる特性向上が期待できる。Eu 添加 Sr<sub>12</sub> 系においては、その後も検討を続け、発光量は 80000 ph/MeV 程度、エネルギー分解能も 662 keV で 4% 程度までを達成しているが、3% までには至らなかった。合成プロセスのみならず、物性評価する前段階での、パッケージング技術もかなり影響しており、この部分を改良することで、発光量、エネルギー分解能の更なる向上が期待できる。

平成 25 年度には、主として Tl 添加 CsI 系の材料の検討を行った。前年度の検討の結果、潮解性材料はパッケージング技術の問題があり、高特性の達成が困難かつ、実用上も大きな問題になるため、非潮解性シンチレータの検討をさらに進めた方が良いとの判断に基づく。無添加 Cs<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> 結晶からは、数ナノ秒の高速なシンチレーションが観測された。発光量自体は 1000 ph/MeV 程度と高くはないが、発光波長が近紫外域から可視域にかけてであるため、既存の高速シンチレータの代表である BaF<sub>2</sub> に代わり、高計数率用途への展開が期待される。発光量の観点からは、CsCuCl<sub>3</sub> 等の Cs と遷移金属ベースの化合物に Tl を添加したものの特性が良く、発光量としては 40000-50000 ph/MeV の値を示した。しかし、初年度に発見した Eu 添加 CsBa<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub> 系には及ばなかった。

本研究においては、発光量は目標値の 100000 ph/MeV 以上を達成できたが、エネルギー分解能は最大で 4% と、今一歩及ばなかった。これはシンチレータの化学組成 (= 電子準位構造) の問題というよりは、むしろ原料純度やパッケージング技術といった、物性以外の原因が中心である。そのため今後、原料そのものの高純度化技術や潮解性材料のパッケージ技術が進展することにより、自ずと問題が解決されてくると予想される。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 9 件)

1. "Growth and scintillation properties of pure CsI crystals grown by micro-pulling-down method Optical Materials" D. Totsuka, T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Yokota, A. Yoshikawa Opt. Mater., 34 1087-1091(2011)
2. "Eu-concentration dependence of optical and scintillation properties for Eu-doped SrF<sub>2</sub> single crystals" S. Kurosawa, Y. Yokota, T. Yanagida, A. Yoshikawa physica status solidi (c)9,2275-2278(2012)
3. "Crystal growth and evaluation of scintillation properties of Eu and alkali-metal co-doped LiSrAlF<sub>6</sub> single crystals for thermal neutron detector "S. Wakahara, T. Yanagida, Y. Yokota, A. Yamaji, J. Pejchal, Y. Fujimoto, M. Sugiyama, S. Kurosawa, N. Kawaguchi, K. Fukuda, A. Yoshikawa, phys. status solidi (c) 9 2235-2238 (2012)
4. "Luminescence and scintillation properties of VUV scintillation crystals based on Lu-admixed BaY<sub>2</sub>F<sub>8</sub>" J. Pejchal, K. Fukuda, M. Nikl, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Y. Yokota, A. Yoshikawa IEEE Trans. Nucl. Sci. 59,2177-2182 (2012)
5. 「新規シンチレータ材料 Cs<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> の放射線検出特性と発光特性」矢羽々夏奈, 越水正典, 柳田健之, 藤本裕, 春木理恵, 錦戸文彦, 岸本俊二, 浅井圭介, 放射線化学 95, (2013) 27-30.
6. "Ce-doped LiF-SrF<sub>2</sub> eutectic scintillators for thermal neutron detection produced at different solidification rates" T. Yanagida, Y. Fujimoto, K. Fukuda, N. Kawaguchi, K. Watanabe, A. Yamazaki, A. Uritani, V. Chani, Opt. Mat, 35 1449-1454 (2013).
7. "Study of rare-earth-doped scintillators"T. Yanagida, Opt. Mat., 35 1987-1992 (2013).
8. "Study of the correlation of scintillation decay and emission wavelength" T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Yamaji, N. Kawaguchi, K. Kamada, D. Totsuka, K. Fukuda, K. Yamanoi, R. Nishi, S. Kurosawa, T. Shimizu, N. Sarukura, Rad. Meas., 55 99-102 (2013).
9. "Origin of Fast Scintillation Components of LiCaAlF<sub>6</sub> Crystals" M. Koshimizu, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Yamazaki, K. Watanabe, A. Uritani, K. Fukuda, N. Kawaguchi, S. Kishimoto, K. Asai, Appl. Phys. Exp., 6 062601 (2013).

〔学会発表〕(計 10 件)

1. "Crystal Growth of Iodide Scintillators by a Modified Micro-Pulling-Down Method and

- their Physical Properties" Y. Yokota, T. Yanagida, D. Totsuka, N. Kawaguchi, K. Fukuda, A. Yamaji, Y. Fujimoto, A. Yoshikawa, 11th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications (SCINT 2011), 2011. 9.12-16, Giessen, Germany (2011)
2. "Growth and scintillation properties of pure CsI crystals grown by micro-pulling-down method Optical Materials" D. Totsuka, T. Yanagida, Y. Fujimoto, Y. Yokota, A. Yoshikawa, Opt. Mater., 34 1087-1091(2011)
3. "Study of the correlation of scintillation decay and emission wavelength" T. Yanagida, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, K. Kamada, D. Totsuka, K. Yamanoi, N. Ryosukec, Y. Futami, S. Kurosawa, Y. Yokota, T. Shimizu. A. Yoshikawa, N. Sarukura, The 7th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring. 12.2-5, Oarai, Japan (2011)
4. シンチレータにおける発光波長と減衰時定数の相関に関する研究, 柳田健之, 藤本裕, 山路晃広, 山ノ井航平, 西 亮介, 清水俊彦, 猿倉信彦, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会 9/11-9/14 愛媛大学、放射線賞受賞記念講演 (invited)
5. Eu 添加 6LiF-SrF<sub>2</sub> 共晶体シンチレータの基礎特性評価, 柳田健之, 藤本裕, 河口 範明, 渡辺 賢一, 山崎 淳, 福田 健太郎, 二見 能資, 第 6 回分子科学討論会 9/18-21 東京大学, 1P032
6. Optical, dosimetric, and scintillation properties of Nd doped BaMgF<sub>4</sub> crystal, Y. Futami, T. Yanagida, Y. Fujimoto, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Doshisha Univ., Japan, Sept. 16-20 (2013)
7. Scintillation and Optical Stimulated Luminescence of Ce doped CaF<sub>2</sub>, T. Yanagida, Y. Fujimoto, K. Watanabe, K. Fukuda, N. Kawaguchi, Y. Miyamoto, H. Nanto, 17th Solid State Dosimetry Conference, Recife, Brazil, 22-27 Sept.(2013)
8. Dosimeter properties of Ce and Eu doped LiCaAlF<sub>6</sub>, T. Yanagida, Y. Fujimoto, K. Watanabe, K. Fukuda, 17th Solid State Dosimetry Conference, Recife, Brazil, 22-27 Sept.(2013)
9. Scintillation of solid state materials, T. Yanagida, Y. Fujimoto, The 9th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, Oarai, Japan, Nov. 30-Dec. 1 (2013)
10. TSL, OSL, and RPL of solid state materials, Y. Fujimoto, T. Yanagida, The 9th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, Oarai, Japan, Nov. 30-Dec. 1 (2013).

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称：X線シンチレータ用材料  
発明者：吉川彰、柳田健之、藤本裕、  
杉山誠、戸塚大輔  
権利者：東北大学、日本結晶光学  
種類：特許  
番号：特開 2012-149223  
出願年月日：2011年09月01日  
国内外の別：国内

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.lsse.kyutech.ac.jp/~yanagida/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

九州工業大学 准教授 柳田 健之  
(総括および研究全般)

研究者番号：20517669

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：